

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-180911

(43)Date of publication of application : 29.06.1992

(51)Int.Cl. C08F299/02
C08K 5/51
G02B 1/04

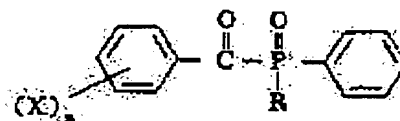
(21)Application number : 02-307121 (71)Applicant : MITSUBISHI PETROCHEM
CO LTD
(22)Date of filing : 15.11.1990 (72)Inventor : WATARI FUMIE
HAYAKAWA SEIICHIRO
ISAKA TSUTOMU

(54) CURABLE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a curable composition which can give a cured product excellent in internal homogeneity, accuracy of surface transfer, transparency and hue by mixing a photopolymerizable diethylenically unsaturated monomer with a specified photopolymerization initiator and a specified organic peroxide.

CONSTITUTION: 100 pts.wt. photopolymerizable diethylenically unsaturated monomer [e.g. p-bis [□-(meth)acryloyloxyethylthio]xylylene] is mixed with 0.01-0.3 pt.wt. photopolymerization initiator of the formula (wherein X is methyl, methoxy or Cl; R is phenyl or methoxy; and(n) is 2 or 3) and 0.02-0.5 pt.wt. organic peroxide of a 10-hr half-life temperature of 50-95° C [e.g. 1,1-bis(tert. butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexane].



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision
of rejection][Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]

English Translation of JP JP, 04-180911, A

* NOTICES *

1. This document has been translated by computer using translation software, PAT-Transer V7 produced by Cross Language Inc. So the translation may not reflect the original precisely.
 2. The word which can not be translated is expressed by Japanese character.
 3. The drawings and tables are not translated.
-

[Claims for the Patent]

[claim 1]

(A) As against 100 diethylenic unsaturation monomeric substance part by weight of photopolymerizability, (B), a general formula (during a ceremony, X shows methyl group, methoxy group or chlorine atom n shows the number of 2 or 3 R shows phenyl group or methoxy group.)

Temperature of half decay period is the curable compositions that part by weight contains organic peroxide 0.02-0.5 in field of 50-95 degrees Celsius, and it is with photoinitiator 0.01-0.3 of at least one kind that it appears, and is expressed for part by weight and (C) ten hours.

[Detailed Description of the Invention]

(a field of industrial application)

The present invention relates to photocurable composition of casting polymerization business to be suitable for manufacture of optical components such as lens in particular, prism, Miller and a light disc about photocurable composition stiffening by activation energy Line irradiation such as UV light.

(prior art:)

UV light such as mercury lamp was irradiated as activation energy Line in a light hardening resin, and, as for the method to produce plastic lens, it was already proposed (Japanese Patent Laid-Open No. 61-194401, Japanese Patent Laid-Open No. 63-207632 bulletin). This method is advantageous in that it can stiffen in ultraviolet irradiation in a short time, but inside homogeneity and transfer accuracy of an aspect were not enough a cured resin, and, in general terms, there was shortcoming transparency and color tone of a provided cured resin compared with

polymer such as polymethyl methacrylate, polycarbonate, diethylene glycol bis allyl carbonate, and to be inferior to again. To do so, the optical components such as lenses with the use of conventional this kind of UV light hardening resin had many problems on a service application.

(a problem to be solved by the invention)

The present invention is going to improve the shortcoming of photopolymerizable compositions for conventional optical component production, the photocurable composition which gives characteristic such as inside homogeneity, transfer accuracy of face, transparency and color tone superior hardening thing in particular, the photocurable composition which preferably is suitable for manufacture of an optical component by casting polymerization are going to be provided.

(a means for solving problem of a problem)

According to the current invention, a photopolymerizability monomeric substance was able to achieve the purpose by the photocurable composition that a component succeeded in getting particular photoinitiator and particular organic peroxide at the rate of specify.

In other words, curable compositions of the present invention, (A), as against 100 diethylenic unsaturation monomeric substance part by weight of photopolymerizability, (B), a general formula (during a ceremony, X shows methyl group, methoxy group or chlorine atom n shows the number of 2 or 3 R shows the フェニル basis or methoxy group.)

Temperature of half decay period is the composition, that part by weight contains organic peroxide 0.02-0.5 in field of 50-95 degrees Celsius, and it is with photoinitiator 0.01-0.3 of at least one kind that it appears, and is expressed for part by weight and (C) ten hours.

For diethylenic unsaturation monomer of photopolymerizability applied to with the present invention, for example, p- screw [β - (meta) acryloyl Oki te ethylthio] xylylene, m- screw [β - (meta) acryloyl Oki ti ethylthio] xylylene, p- bis [β - (meta) acryloyl Oki Shie till Oki ti ethylthio] xylylene, m- bis [β - (meta) acryloyl Oki Shie till Oki ti ethylthio] xylylene, sulfur component di (meta) acrylate such as 4,4' - bis [β - (meta) acryloyl Oki ti ethylthio] ジフェニルスルホン, ethylene glycol di (meta) acrylate, diethylene glycol di (meta) acrylate, triethylene glycol di (meta) acrylate, propylene glycol di (meta) acrylate, alkylene glycols di (meta) acrylate such as hexanediol di (meta) acrylate, 2,2- four bis [- (meta) acryloyl Oki Schiff enyl] propane, the halogen derivative, 2,2- four bis [- (two - methacryloyloxy ethoxy) フェニル] propane, bis Hue Nord A frame component di (meta)

acrylate such as the halogen derivative, four m-bis [(- ビニルフエニル) methylthio] xylylene, β, β' - Styrene system compounds such as four screw [(- ビニルフエニル) methylthio] diethyl ether are put up. The particularly preferred diethylenic unsaturation monomeric substance is sulfur components di (meta) acrylate such as p-screw [β - (meta) acryloyl Oki ti ethylthio] xylylene, m-screw [β - (meta) acryloyl Oki ti ethylthio] xylylene.

In addition, '(meta) acryloyl' as claimed in instant specification or '(meta) acrylate', of acryloyl and meta acryloyl, it is a generic designation of a generic designation or acrylate and methacrylate.

For example, for an operative example of a compound expressed in the general formula (I) of photoinitiator used with the present invention (B), 2,6-ジメチルベンゾイルジフエニルフオスフィンオキシド, 2,4,6-トリメチルベンゾイルジフエニルフオスフィンオキシド, 2,4,6-トリメチルベンゾイルフエニルフオスフィン acid methyl ester, 2,6-ジクロルベンゾイルジフエニルフオスフィンオキシド, 2,6-ジメトキシベンゾイルジフエニルフオスフィンオキシド are given. The particularly preferred photoinitiator is 2,4,6-トリメチルベンゾイルジフエニルフオスフィンオキシド and トリメチルベンゾイルフエニルフオスフィン oate ester.

These photoinitiator may use one kind alone, and more than two kinds can be used together. 0.01-0.3 part by weight is preferable as against 100 diethylenic unsaturation monomeric substance part by weight, and a use ratio of photoinitiator is 0.02-0.2 part by weight. When too with many ratios of photoinitiator, inside homogeneity of hardening thing (a cured resin) becomes bad, and there is not, and color tone becomes bad. In addition, composition does not stiffen enough when too with a few the ratios.

Organic peroxide used with the present invention (C) has temperature of a half value period in a range of 50-95 degrees Celsius for ten hours. For the operative example, diacyl peroxide such as 1,1-3,3,5-screw (Reeve till peroxy lating Taha te) - trimethylcyclohexane, peroxy ketals such as 1,1-screw (Reeve till peroxy lating Taha te) cyclohexane, ターシャリーブチルパーオキシピバレート, Reeve till peroxy (two - エチルヘキサノエート) lating Taha te, peroxy ester such as Taha ti unpleasant Reeve till peroxy iso spots rates, 3,5,5-trimethyl hexanoyl peroxide, lauroyl peroxide, benzoyl peroxide is given. These organic peroxide may use one kind alone, and more than two kinds can be used together.

0.02-0.5 part by weight is preferable as against 100 diethylenic unsaturation monomeric substance part by weight, and a combination ratio of organic peroxide is 0.05-0.3 part by weight. When too with much combination ratios of organic peroxide,

color tone of hardening thing becomes bad, and there is not, and physical property of machine of hardening thing falls by a case. In addition, composition does not stiffen enough when too with a few the ratios.

UV absorber, polymerization promotor, polymerization regulator, antifog additive, mold lubricant, other additive can be blended into curable compositions of the present invention if necessary.

Curable compositions of the present invention can rigidify polymerization by using heat polymerization together with polymerization by activation energy Line irradiation appropriately. For example, after, after polymerization by activation energy Line irradiation such as UV light, a method, even more particularly, it was heated, and to polymerize, a method it was heated with activation energy line exposure, and to polymerize or preliminary heat polymerized, methods to irradiate activation energy line are used, and polymerization can be rigidified. At first, among methods to rigidify these polymerization, judging from point such as degree of cure of a polymerization hardening thing, inside homogeneity, color tone, activation energy line such as ultra-violet ray is irradiated, a method subsequently it is heated, and to polymerize is desirable.

For source of light for the activation energy Line irradiation, a chemical lamp, a xenon lamp, low pressure mercury lamp, high pressure mercury lamp, a metal halide lamp are used appropriately. In addition, heat polymerization can use arbitrary temperature, but decomposition temperature of used organic peroxide is considered, and is usually determined. Temperature in a range of 70-140 degrees Celsius is generally used.

An example and a comparative example are put below up, and it is explained in detail more. A defined department means part by weight in these examples.

In addition, physical properties of hardening thing as claimed in these examples used the following testing method, and it was measured.

①A light transmittance

By means of a sample bar of single sheet thickness 2mm, permeability of luminous rays of 500nm was measured.

② refraction index and number of Abbe Abbe's refractometer (a product made in アタゴ company) were used, and it was measured at 25 degrees Celsius.

③ optics distorsion

It is measured at Toshiba strain tester (a product made in Toshiba Glass Corporation), a thing with ○, distorsion was estimated as × with a thing without distorsion.

Example 1

A 含 sulfur meta acryl system compound (this is called monomeric substance ①.) expressed in constitutional formula In Part 100, 2, 4, 6- トリメチルベンゾイルジフエニルフオスフィンオキサイド ("TMDP" is said.) Part 0.05, t- butyl peroxy -2 - エチルヘキサノエート (a product made in Nippon Oil & Fats Corporation) 0.2 parts are added, after it was agitated uniformly, and having mixed with, degassing was done, and it was done with composition.

This composition is passed through among cast of thickness 6mm to become the glass plate which did a specular finish from silicone rubber, it was poured under Ar atmosphere. Subsequently ultraviolet-light irradiation was done in a high-pressure mercury-vapor lamp of output 80W/cm from distance of 40cm high (by glass both sides, each four minutes) from a glass surface of the mold for eight minutes. Provided hardening thing is heated at 100 degrees Celsius in air oven after a de-model for two hours, hardening thing without optics distorsion was got with colorless transparence.

This hardening thing is cut for the physical properties measurement, and it studies hard, and it is processed into dimension of measurement sample, as a result of having measured the physical property, it was just what shown in an outside front cover.

Example 2

含 sulfur meta acryl system chemical agent (this is called monomeric substance ②.) expressed in constitutional formula in substitution for 100 parts of monomeric substance ① used in example 1 100 parts are used, the others regulate composition with example 1 similarly, in similar fashion, hardening thing of colorlessness transparence without optics distorsion was provided casting when it was stiffened. The physical properties of this hardening thing was a street shown in table 1.

Example 3

In substitution for 0.2 parts t- butyl peroxy -2 - エチルヘキサノエート used in example 1, 0.2 parts t- ブチルパーオキシピバレート (a product made in Nippon Oil & Fats Corporation) is used, the others prepare composition with example 1 similarly, casting stiffens similarly, hardening thing of colorlessness transparence without optics distorsion was got.

The physical properties of this hardening thing was a street shown in table 1.

Example 4

In substitution for 0.2 parts t- butyl peroxy -2 - エチルヘキサノエート used in example 1, 0.2 parts 1, 1- 3, 3, 5- screw (t- butyl peroxy) - trimethylcyclohexane (a product made in Nippon Oil & Fats Corporation) is used, the others prepare composition with example 1 similarly, casting stiffened similarly, and hardening thing of

colorlessness transparence without optics distorsion was got.

The physical properties of this hardening thing was a street shown in table 1.

Example 5

In substitution for TMDPO. 05 part used in example 1, 0. 05 parts 2, 4, 6- トリメチルベンゾイルフェニルフォスフィン oate ester is used, the others prepare composition with example 1 similarly, casting stiffened similarly, and hardening thing without optics distorsion was got.

The physical properties of this hardening thing was a street shown in table 1.

Comparative example 1

In substitution for TMDPO. 05 part used in example 1, 0. 05 parts benzil dimethyl ketal is used, the others prepare composition with example 1 similarly, the hardening thing presented yellow when casting stiffened similarly without it being in colorlessness transparence.

The physical properties of this hardening thing was a street shown in table 1.

Comparative example 2

In substitution for TMDPO. 05 part used in example 1, 0. 5 parts assimilation slightly dried fish is used, the others prepare composition with example 1 similarly, hardening thing presents yellow when casting stiffens similarly without it being in colorlessness transparence, there was optics distorsion again.

The physical properties of this hardening thing was a street shown in table 1.

Comparative example 3

In substitution for TMDPO. 05 region used in example 1, 0. 005 parts assimilation slightly dried fish is used, the others prepare composition with example 1 similarly, after having done casting similarly, ultraviolet irradiation was done in (by glass both sides, each eight minutes), similar light source for 16 minutes, but the hardening thing which was de-pattern possibility was not provided.

Comparative example 4

The others prepare composition with example 1 similarly without completely using t- butyl peroxy -2 - エチルヘキサノエート used in example 1, as for the hardening thing which it was heated after de-pattern, and was got, it was fragile, and it was not possible for cutting work when casting rigidified similarly.

Comparative example 5

In substitution for 0. 2 parts t- butyl peroxy -2 - エチルヘキサノエート used in example 1, 0. 5 parts diisopropyl peroxy dicarbonate is used, the others prepare composition with example 1 similarly, as for the hardening thing which it was heated after de-pattern, and was provided, it was fragile, and it was not possible for cutting

work when casting rigidified similarly.

Comparative example 6

In substitution for 0.2 parts t-butyl peroxy -2 - エチルヘキサノエート used in example 1, 1.0 parts assimilation slightly dried fish is used, the others prepare composition with example 1 similarly, hardening thing presented yellow when casting rigidified similarly without it being in colorlessness transparency and there was optics distortion.

The physical properties of this hardening thing was a street shown in table 1.

Photocurable composition of the present invention can give inside homogeneity, decal transferring degree of precision of an aspect, transparency and color tone superior hardening thing (an effect of the invention), it can be used as manufacture of an optical component profitably.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-180911

⑮ Int. Cl.⁵

C 08 F 299/02
C 08 K 5/51
G 02 B 1/04

識別記号

MRR
KCA

庁内整理番号

7142-4J
7167-4J
7132-2K

⑬ 公開 平成4年(1992)6月29日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 硬化性組成物

⑰ 特 願 平2-307121

⑱ 出 願 平2(1990)11月15日

⑲ 発 明 者 亘 文 恵 茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号 三菱油化株式会社
筑波総合研究所内

⑲ 発 明 者 早 川 誠 一 郎 茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号 三菱油化株式会社
筑波総合研究所内

⑲ 発 明 者 井 坂 勉 茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号 三菱油化株式会社
筑波総合研究所内

⑳ 出 願 人 三菱油化株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

㉑ 代 理 人 弁理士 中谷 守也

明 細 書

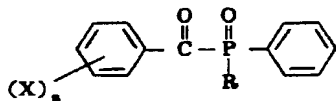
1. 発明の名称

硬化性組成物

2. 特許請求の範囲

(1) (A) 光重合性のジエチレン性不飽和単量体100重量部に対して、

(B) 一般式



(式中、Xはメチル基、メトキシ基又は塩素原子を示し、nは2又は3の数を示し、Rはフェニル基又はメトキシ基を示す。)

で表わされる少なくとも1種の光重合開始剤を0.01~0.3重量部、及び

(C) 10時間半減期の波長が50~950nmの範囲にある有機過酸化物を0.02~0.5重量部含有してなる硬化性組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、紫外線等の活性エネルギー線照射により硬化する光硬化性組成物に関し、特にレンズ、プリズム、ミラー及び光ディスクなどの光学部品の製造に適する注型重合用の光硬化性組成物に関するものである。

(従来の技術)

光硬化性樹脂に活性エネルギー線として、水銀ランプなどの紫外線を照射してプラスチックレンズを製造する方法は、既に提案された(特開昭61-194401号、特開昭63-207632号公報等)。この方法は、紫外線照射で短時間に硬化できる利点があるが、硬化樹脂が内部均質性や面の転写精度が充分でなく、また一般に、得られる硬化樹脂の透明性や色相が、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ジエチレングリコールビスアクリルカーボネートなどの重合体と較べて劣る欠点があつた。そのため、従来のこの種の紫外線硬化性樹脂を用いたレンズ等の光学部品は、実用上で多くの問題があつた。

(発明が解決しようとする課題)

本発明は、従来の光学部品製造用の光重合性組成物の上記の欠点を改良しようとするものであり、特に内部均質性、面の転写精度、透明性及び色相等の特性に優れた硬化物を与える光硬化性組成物、好ましくは注型重合による光学部品の製造に適する光硬化性組成物を提供しようとするものである。

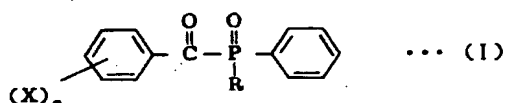
(課題の解決手段)

本発明によれば、光重合性単量体に特定の光重合開始剤と特定の有機過酸化化合物とを特定の割合で含有せしめた光硬化性組成物によりその目的を達成することができたものである。

すなわち、本発明の硬化性組成物は、

(A) 光重合性のジエチレン性不飽和単量体 100重量部に対して、

(B) 一般式



ート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ヘキサングリコールジ(メタ)アクリレートなどのアルキレングリコールジ(メタ)アクリレート類、2,2-ビス[4-(メタ)アクリロイルオキシフェニル]プロパン、そのハロゲン誘導体、2,2-ビス[4-(2-メタアクリロイルオキシエトキシ)フェニル]プロパン、そのハロゲン誘導体等のビスフェノールA骨格含有ジ(メタ)アクリレート類、m-ビス[(4-ビニルフェニル)メチルチオ]キシリレン、 β 、 β' -ビス[(4-ビニルフェニル)メチルチオ]ジエチルエーテルなどのステレン系化合物等があげられる。特に好ましいそのジエチレン性不飽和単量体は、p-ビス[β -(メタ)アクリロイルオキシエチルチオ]キシリレン、m-ビス[β -(メタ)アクリロイルオキシエチルチオ]キシリレンなどのイオウ含有ジ(メタ)アクリレート類である。

(式中、Xはメチル基、メトキシ基又は塩素原子を示し、 α は2又は3の数を示し、Rはフェニル基又はメトキシ基を示す。)

で表わされる少なくとも1種の光重合開始剤を0.01~0.3重量部、及び

(C) 10時間半減期の温度が50~95℃の範囲にある有機過酸化化合物を0.02~0.5重量部含有してなる組成物である。

本発明で用いられる光重合性のジエチレン性不飽和単量体としては、たとえばp-ビス[β -(メタ)アクリロイルオキシエチルチオ]キシリレン、m-ビス[β -(メタ)アクリロイルオキシエチルチオ]キシリレン、p-ビス[β -(メタ)アクリロイルオキシエチルオキシエチルチオ]キシリレン、m-ビス[β -(メタ)アクリロイルオキシエチルオキシエチルチオ]キシリレン、4,4'-ビス[β -(メタ)アクリロイルオキシエチルチオ]ジフェニルスルホンなどのイオウ含有ジ(メタ)アクリレート類、エチレングリコールジ(メタ)アクリレ

なお、本明細書に記載の「(メタ)アクリロイル」、又は「(メタ)アクリレート」は、アクリロイルとメタアクリロイルの総称、又はアクリレートとメタアクリレートの総称である。

本発明で用いられる(B)光重合開始剤の前記一般式(I)で表わされる化合物の具体例としては、たとえば2,6-ジメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド、2,4,6-トリメチルベンゾイルフェニルフォスフィン酸メチルエステル、2,6-ジクロロベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド、2,6-ジメトキシベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシドなどがあげられる。特に好ましいその光重合開始剤は、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド及びトリメチルベンゾイルフェニルフォスフィン酸メチルエステルである。

これらの光重合開始剤は、1種類を単独で使用してもよいし、2種以上を併用することでも

きる。光重合開始剤の使用割合は、ジエチレン性不飽和単量体 100 重量部に対して 0.01～0.3 重量部、好ましくは 0.02～0.2 重量部である。光重合開始剤の割合が多すぎると、硬化物（硬化樹脂）の内部均質性が悪くなるばかりでなく、色相も悪くなる。また、その割合が少なすぎると、組成物が十分に硬化しなくなる。

本発明で用いられる (C) 有機過酸化物は、10 時間半減期の温度が 50～95℃ の範囲内にあるものである。その具体例としては、1,1-ビス(ターシャリーブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサノール、1,1-ビス(ターシャリーブチルパーオキシ)シクロヘキサノールなどのパーオキシケタール類、ターシャリーブチルパーオキシビフェレート、ターシャリーブチルパーオキシ(2-エチルヘキサノエート)、ターシャリーブチルパーオキシイソブチレートなどのパーオキシエステル類、3,3,5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイドな

重合後に、さらに加熱重合する方法、活性エネルギー線照射と同時に加熱して重合する方法、或いは予備的な加熱重合した後、活性エネルギー線照射する方法等を用いて重合硬化させることができる。これらの重合硬化させる方法のうちで、重合硬化物の硬化度、内部均質性、色相等の点からして、まず紫外線等の活性エネルギー線を照射し、次いで加熱重合する方法が好ましい。

その活性エネルギー線照射用の光源としては、ケミカルランプ、キセノンランプ、低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、メタルハライドランプなどが適宜に用いられる。また、加熱重合は、任意の温度を用いることができるが、通常、使用した有機過酸化物の分解温度を考慮して決定される。一般的には、70～140℃ の範囲内の温度が用いられる。

以下に実施例及び比較例をあげてさらに詳述する。これらの例において記載の部は、重量部を意味する。

どのジアシルパーオキサイド類等があげられる。これらの有機過酸化物は、1 種類を単独で用いてもよいし、2 種以上を併用することもできる。

有機過酸化物の配合割合は、ジエチレン性不飽和単量体 100 重量部に対して 0.02～0.5 重量部、好ましくは 0.05～0.3 重量部である。有機過酸化物の配合割合が多すぎると、硬化物の色相が悪くなるばかりでなく、場合によっては硬化物の機械的物性が低下する。また、その割合が少なすぎると組成物が十分に硬化しなくなる。

本発明の硬化性組成物には、必要に応じて紫外線吸収剤、重合促進剤、重合調節剤、防曇剤、離型剤、その他の添加剤を配合することができる。

本発明の硬化性組成物は、活性エネルギー線照射による重合と、加熱重合とを適宜に併用することにより重合硬化させることができる。たとえば紫外線等の活性エネルギー線照射による

また、これらの例に記載の硬化物の物性は、下記の試験方法を用いて測定した。

① 光線透過率

厚さ 2 mm の試験片を用いて、500 nm の光線の透過率を測定した。

② 屈折率及びアッペ数

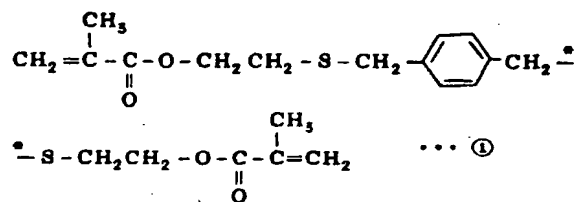
アッペ屈折計（アタゴ社製）を用いて、25℃ で測定した。

③ 光学歪

東芝歪検査機（東芝硝子社製）で測定し、歪のないものを○、歪のあるものを×と評価した。

実施例 1

構造式



で表わされる含イオウメタアクリル系化合物(これを単量体①という。)/100部に、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド(「TMDP」という。)/0.05部、1-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート(日本油脂社製)/0.2部を加え、均一に攪拌混合したのち、脱泡して組成物とした。

この組成物を、鏡面仕上げしたガラス板とシリコンゴムとからなる厚さ6mmの鋳型中へ、アルゴン雰囲気下で注入した。次いで、その鋳型のガラス面より高さ40mmの距離から、出力80W/cmの高圧水銀灯で8分間(ガラス両面からそれぞれ4分間ずつ)紫外線照射した。得られた硬化物を脱型後、エア-オープン中で100℃で2時間加熱し、無色透明で光学歪のない硬化物を得た。

この硬化物を、物性測定のために切削研磨して測定サンプルの寸法に加工し、その物性を測定した結果は表1に示すとおりであつた。

ブチルパーオキシビバレート(日本油脂社製)/0.2部を用い、そのほかは実施例1と同様にして組成物を調製し、同様にして注型・硬化し、光学歪のない無色透明の硬化物を得た。

この硬化物の物性は表1に示すとおりであつた。

実施例4

実施例1で用いた1-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート0.2部の代りに、1,1-ビス(1-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルクロヘキサン(日本油脂社製)/0.2部を用い、そのほかは実施例1と同様にして組成物を調製し、同様にして注型・硬化して光学歪のない無色透明の硬化物を得た。

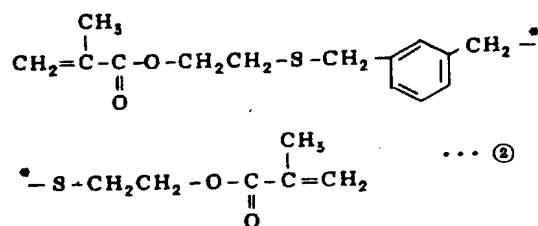
この硬化物の物性は表1に示すとおりであつた。

実施例5

実施例1で用いたTMDP 0.05部の代りに、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィン酸メチルエステル0.05部を用い、そ

実施例2

実施例1で用いた単量体①/100部の代りに、構造式



で表わされる含イオウメタアクリル系化合物(これを単量体②という。)/100部を用い、そのほかは実施例1と同様にして組成物を調製し、同様にして注型・硬化させたところ、光学歪のない無色透明の硬化物を得られた。

この硬化物の物性は表1に示すとおりであつた。

実施例3

実施例1で用いた1-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート0.2部の代りに、1-

のほかは実施例1と同様にして組成物を調製し、同様にして注型・硬化して光学歪のない硬化物を得た。

この硬化物の物性は表1に示すとおりであつた。

比較例1

実施例1で用いたTMDP 0.05部の代りに、ベンジルジメチルケタール0.05部を用い、そのほかは実施例1と同様にして組成物を調製し、同様にして注型・硬化したところ、硬化物は無色透明にならず、黄色を呈していた。

この硬化物の物性は表1に示すとおりであつた。

比較例2

実施例1で用いたTMDP 0.05部の代りに、同化合物0.5部を用い、そのほかは実施例1と同様にして組成物を調製し、同様にして注型・硬化したところ、硬化物は無色透明にならず、黄色を呈しており、また光学歪があつた。

この硬化物の物性は表1に示すとおりであつた。

た。

比較例 3

実施例 1 で用いた TMDP 0.05 部の代りに、同化合物 0.005 部を用い、そのほかは実施例 1 と同様にして組成物を調製し、同様にして注型したのち、1/6 分間（ガラス両面からそれぞれ 8 分間ずつ）、同様の光源で紫外線照射したが、脱型可能な硬化物が得られなかった。

比較例 4

実施例 1 で用いた 1-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエートを全く用いずに、そのほかは実施例 1 と同様にして組成物を調製し、同様にして注型・硬化させたところ、脱型後、加熱して得た硬化物は、脆くて、切削加工できなかった。

比較例 5

実施例 1 で用いた 1-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 0.2 部の代りに、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート 0.5 部を用い、そのほかは実施例 1 と同様にして組成物

を調製し、同様にして注型・硬化させたところ、脱型後、加熱して得られた硬化物は脆くて、切削加工できなかった。

比較例 6

実施例 1 で用いた 1-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 0.2 部の代りに、同化合物 1.0 部を用い、そのほかは実施例 1 と同様にして組成物を調製し、同様にして注型・硬化させたところ、硬化物は無色透明にならず、黄色を呈しており、かつ光学歪があつた。

この硬化物の物性は表 1 に示すとおりであつた。

表

	光 重 合 性 組 成 物				硬 化 物 性			
	単量体 (重量部)	光 重 合 開 始 剤 (重量部)	紫 外 線 吸 収 剤 (重量部)	硬化性	外 観	光線透過 率 (%)	屈折率/アッベ数 (n_D /V ₀)	光学歪
実施例 1	単量体① (100)	2,4,6-トリメチルベンゾイルジ フェニルフォスフィンオキシド (0.05)	1-ブチルパーオキシ-2- エチルヘキサノエート (0.2)	良好	無色透明	>90	1.596/36	○
実施例 2	単量体② (100)	(同上)	(同上)	良好	(同上)	>90	1.596/36	○
実施例 3	単量体① (100)	(同上)	1-ブチルパーオキシビ パレード (0.2)	良好	(同上)	>90	1.596/36	○
実施例 4	(同上)	(同上)	1,1-ビス(1-ブチルパーオ キシ)-3,3,5-トリメチルシ クロヘキサノ (0.2)	良好	(同上)	>90	1.596/36	○
実施例 5	(同上)	2,4,6-トリメチルベンゾイルジ フェニルフォスフィン酸メチルエステル (0.05)	1-ブチルパーオキシ-2- エチルヘキサノエート (0.2)	良好	(同上)	>90	1.596/36	○
比較例 1	(同上)	ベンゾイルジメチルケタール (0.05)	(同上)	良好	黄色	90	1.596/36	×
比較例 2	(同上)	2,4,6-トリメチルベンゾイルジ フェニルフォスフィンオキシド (0.5)	(同上)	良好	黄色	90	1.596/36	×
比較例 6	(同上)	2,4,6-トリメチルベンゾイルジ フェニルフォスフィンオキシド (0.05)	1-ブチルパーオキシ-2- エチルヘキサノエート (1.0)	良好	黄色	90	1.596/36	×

注) 単量体① …… 前記構造式①で表わされる化合物
単量体② …… 前記構造式②で表わされる化合物

(発 明 の 効 果)

本発明の光硬化性組成物は、内部均質性、面の転写精度、透明性及び色相に優れた硬化物を与えることができ、光学部品の製造に有利に用いることができる。

特許出願人 三 菱 油 化 株 式 会 社

代理人 弁 理 士 中 谷 守 也

